

⑫ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報 (A) 平2-196825

⑤ Int. Cl.³

C 08 G 65/22

識別記号

NQM
NQH
NQJ

庁内整理番号

7921-4J
7921-4J
7921-4J

④ 公開 平成2年(1990)8月3日

審査請求 有 発明の数 4 (全21頁)

⑥ 発明の名称 パーフオログリシジルエーテル類のポリマー

⑦ 特 願 平1-335234

⑧ 出 願 昭57(1982)4月1日

⑨ 特 願 昭57-52371の分割

優先権主張 ⑩ 1981年4月3日 ⑪ 米国 (US) ⑫ 250906

⑬ 発 明 者 アリシア・バンガニバン・キング アメリカ合衆国デラウェア州19608ウィルミントン・ザバインズ・ハイムズブルバード 5005

⑭ 発 明 者 カール・ジョージ・クレスパン アメリカ合衆国デラウェア州19807ウィルミントン・モーツアルトドライブウエスト8・ポストオフィスボックス4275

⑮ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケットストリート 1007

⑯ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

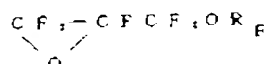
明 細 書

1. 発明の名称

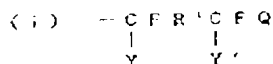
パーフルオログリシジルエーテル類のポリマー

2. 特許請求の範囲

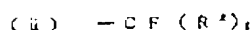
1. 下記式



式中、 R_F は



ここで、 R' は炭素-炭素結合または環状もしくは分枝状の炭素原子数1~12個のパーフルオリアルキレン基であり； Q は $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、または $-\text{CO}_2\text{R}'$ であり、ここで R' は $-\text{CH}_3$ 、または $-\text{C}_2\text{H}_5$ であり； Y および Y' は $-\text{F}$ または $-\text{CF}_3$ であり、但し Y および Y' の一方のみが $-\text{CF}_3$ であり得るものとする；または



ここで、 R^2 は $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)$ 、または $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}'$ であり、ここで R' は上記定義のとおりである；または



ここで、 R^3 は $-(\text{CF}_3\text{CFO})_n\text{R}^3$

部分が炭素原子数15個を超えないような炭素含有量の線状または分枝状のパーフルオリアルキレン基であり； Y は独立に $-\text{F}$ または $-\text{CF}_3$ であり； n は1~4であり；そして Q は上記定義のとおりである；または



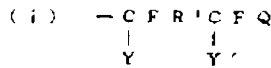
である、

で示されるパーフルオログリシジルエーテルのホモポリマー。

2. 下記式



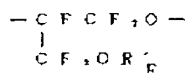
式中、 R_F は



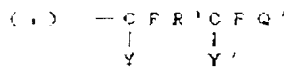
ここで、 R' は炭素-炭素結合または線状もしくは分枝状の炭素原子数1~12個のパーフルオロアルキレン基であり； Q は $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、または $-\text{CO}_2\text{R}'$ であり、ここで R' は $-\text{CH}_3$ または $-\text{C}_2\text{H}_5$ であり； Y および Y' は $-\text{F}$ または $-\text{CF}_3$ であり、但し Y および Y' の一方のみが $-\text{CF}_3$ であり得るものとする；または

(ii) $-\text{CF}(\text{R}^2)$ 、

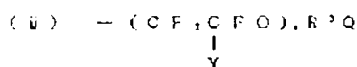
ここで、 R^2 は $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{OCF}(\text{CF}_3)$ 、または $-\text{CO}_2\text{R}'$ であり、ここで R' は上記定義のとおりである；または



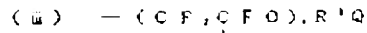
式中、 R'_F は



ここで、 R' は炭素-炭素結合または線状もしくは分枝状の炭素原子数1~12個のパーフルオロアルキレン基であり； Q' は $-\text{COOCOR}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OM}'$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}'$ または $-\text{CN}$ であり； Y および Y' は $-\text{F}$ または $-\text{CF}_3$ であり、但し Y および Y' の一方のみが $-\text{CF}_3$ であり得るものとし； M' はアルカリ金属、アンモニウムまたは第四級アンモニウムである；または



式中、 R^3 は $-(\text{CF}_2\text{CFO})_n\text{R}^3$ 部分が炭



ここで、 R^3 は $-(\text{CF}_2\text{CFO})_n\text{R}^3$

部分が炭素原子数15個を超えないような炭素含有量の線状または分枝状のパーフルオロアルキレン基であり； Y は独立に $-\text{F}$ または $-\text{CF}_3$ であり； n は1~4であり；そして Q は上記定義のとおりである；または



である、

で示されるパーフルオログリシズルエーテルとヘキサフルオロプロピレンオキシド、テトラフルオロエチレンオキシドおよび上記の異なるパーフルオログリシズルエーテルから成る群より選ばれるコモノマーの少なくとも1個のコポリマー、

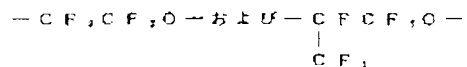
3. コモノマーがヘキサフルオロプロピレンオキシドである特許請求の範囲第2項記載のコポリマー、

4. 下記式

炭素原子数15個を超えないような炭素含有量の線状または分枝状のパーフルオロアルキレン基であり； Y は $-\text{F}$ または $-\text{CF}_3$ であり； n は1~4であり；そして Q' は上記定義のとおりである、

である、

で示される繰り返し単位と

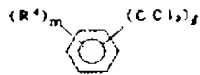


から成る群より選ばれる単位とから実質的に成るコポリマー、

5. Q が $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ または $-\text{CO}_2\text{R}'$ であり、ここで R' が $-\text{CH}_3$ または $-\text{C}_2\text{H}_5$ である場合の対応するコポリマーを転換することから成る特許請求の範囲第4項記載のコポリマーの製造方法、

6. Q または Q' が $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ 、および $-\text{CO}_2\text{R}'$ から選ばれる対応するコポリマーを、

(1) アンモニウムおよび(2) 下記式



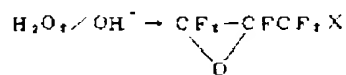
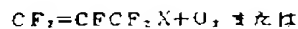
式中、 R^1 および R^2 は独立に $-\text{CH}_3$ または $-\text{C}_2\text{H}_5$ であり、 g は1または2であり、そして m は0、1または2である、

で示される塩素化された芳香族化合物と接触せしめつ反応させることから成る、 Q' が $-\text{CN}$ である特許請求の範囲第4項記載のコポリマーの製造方法。

7. 塩素化された芳香族化合物がベンゾトリクロリドである特許請求の範囲第6項記載の方法。

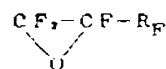
で表わされるフッ素化エポキシド類が開示されている。

下記の様



の酸化が、 X が $-\text{F}$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{H}$ である場合（米国特許第3,358,003号）および X が $-\text{CF}_2\text{Cl}$ または $-\text{CF}_2\text{Br}$ である場合（T. I. Itoら、Abstracts, Div. Fluoro. Chem., Am. Chem. Soc., 1st Acs/CJS Chem. Congress, Honolulu, HI, 1979年4月）に開示されている。

パーフルオロエポキシド

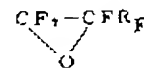


のオリグマーおよびポリマーは、米国特許第3,4

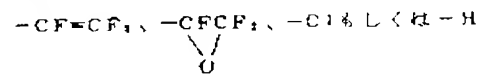
3. 発明の詳細な説明

本発明は、パーフルオログリジルエーテル類、それらの製造およびそれらからのポリマーに関する。

P. Tarrant, C. G. Allison, K. P. Bartholomew および E. C. Stump, Jr. "Fluorine Chemistry Reviews" 第5巻, P. Tarrant 編, Dekker, New York, New York (1971) の77頁には、下記の一様式



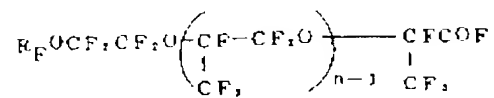
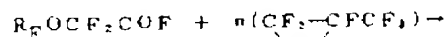
式中、 R_F は、1種またはそれ以上の官能性置換基



を含有する炭素原子数10個までのパーフルオロアルキル基であることができる、

9,610号およびP. Tarrantら Fluorine Chemistry Reviews、第5巻、96-102頁(1971)に記載されている。

$\text{R}_F\text{OCF}_2\text{COF}$ なる式のジフルオロアセナルフルオライドの非官能性フルオロエーテル類もまた公知であり、1モルまたはそれ以上のモル数のヘキサフルオロプロペンエポキシドを該非官能性パーフルオロエーテル中へ挿入することは米国特許第3,250,808号に開示されている：



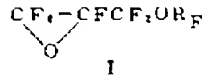
(1)

式中、 n は1乃至少なくとも6であり、 R_F はパーフルオロアルキル、パーフルオリアルコキシまたはパーフルオリアルコシアルキ

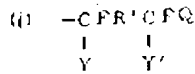
ルである。

$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}-$ セグメントを含有するグリシ
 $\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}-$ セグメントを含有するグリシ
 ジルエーテル類は広く開示されている。グリシジ
 ルエーテル $\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ は米国特許第 4,
 127,615 号に開示されている。

本発明によれば、下記的一般式



式中、 R_F は下記 (i) 乃至 (iv) の何れかのも
 のである：



ここで、 R^1 は炭素-炭素結合または鎖
 状もしくは分枝状の炭素原子数 1 ~ 12
 個のパーフルオロアルキレン基であり；
 Q は $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、

オロアルキレン基であり； Y は独立に
 $-\text{F}$ または $-\text{CF}_3$ であり； α は 1 ~ 4 で
 あり；そして Q は上記定義のとおりであ
 る、



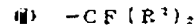
を有する新規なパーフルオログリシジルエーテル
 類が提供される。

式 I のパーフルオログリシジルエーテル類は対
 応するポリフルオロアリルエーテル類を酸素と解
 融させ反応させることによつて製造される。

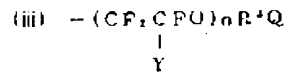
式 I のエーテルはヘキサフルオロプロパンオキ
 シド、テトラフルオロエチレンオキシドおよび式
 I の他のパーフルオログリシジルエーテルを含む
 好適なフッ素化エポキシド類と重合または共重合
 させることができる。

R_F が非官能性である式 I のエーテルから製造
 されたホモポリマーおよびコポリマーは安定な熱

$-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{OC}_6\text{F}_5$ 、または
 $-\text{CO}_2\text{R}^*$ であり、ここで R^* は $-\text{CH}_3$ 、ま
 たは $-\text{C}_2\text{H}_5$ であり； Y および Y' は
 $-\text{F}$ または $-\text{CF}_3$ であり、但し Y および
 Y' の一方のみが $-\text{CF}_3$ であり得るもの
 とする、



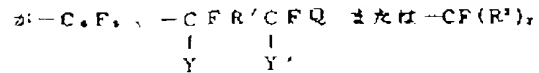
ここで、 R^2 は $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3\text{CN}$ 、
 $-\text{CF}_3\text{COF}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 または $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{R}^*$ であり、ここで R^*
 は上記定義のとおりである、



ここで、 R^3 は $-(\text{CF}_2\text{CFU})_\alpha\text{R}^3$ 部分
 $|$
 Y
 が炭素原子数 15 個を超えないような炭
 素含有量の鎖状または分枝状のパーフル

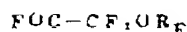
およびグリースとして有用である。架橋またはキ
 コア部位を提供し得る官能性部分を R_F が含有す
 る場合は、式 I のエーテルから製造されるポリマ
 ーは、シール材、填膜剤 (caulk) および成型加
 工体として有用な安定なエラストマー材料となる。

式 I の好ましいエーテルは、 R_F 中に官能性部分
 を含有するものである。特に好ましいものは R_F



であり； Y および Y' が $-\text{F}$ であり； Q が $-\text{SO}_2\text{F}$ 、
 $-\text{CO}_2\text{R}^*$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OC}_6\text{F}_5$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ および
 $-\text{COF}$ であり； R^2 が $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{R}^*$ 、 $-\text{CF}_3\text{COF}$ 、
 $-\text{CF}_3\text{CN}$ であり；そして R^3 が $-\text{CH}_3$ または
 $-\text{C}_2\text{H}_5$ である式 I のエーテルである。

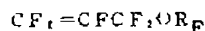
パーフルオロアリルエーテルは O_2 と反応させ
 ると、式 I のパーフルオログリシジルエーテルに
 加えて、下記的一般式



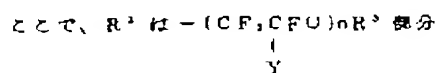
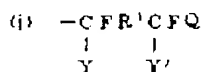
II

式中、 R_F は上記定義のとおりである、
を有する、炭素原子数が1個少ないフルオロホル
ミルジフルオロメチルエーテル共生成物をも生成
する。

本発明の新規なパーフルオログリシジルエー
テルは、クレスパン (Krespan) によつて1980
年5月1日付の米国特許出願番号第145,756
号に開示されているパーフルオアリルエーテル
から製造される。これらのパーフルオアリルエ
ーテルは下記式



式中、 R_F は下記の(i)乃至 (iv) の何れかのも
のである：

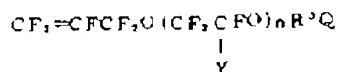


が炭素原子数15個を超えないような炭
素含有量の線状または分枝状のパーフル
オロアルキレン基であり； Y は $-F$ また
は $-\text{CF}_3$ であり； n は1～4であり；そ
して Q は上記定義のとおりである、



を有するものである。

本発明のパーフルオログリシジルエーテルは下
記式



式中、 R^2 、 Q および n は上記の (iii) で定義
したとおりであり、そして Y は独立に $-F$ ま
たは $-\text{CF}_3$ であることができる、

で表わされるパーフルオアリルエーテルからも

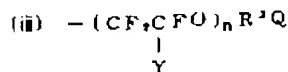
ここで、 R^1 は炭素-炭素結合または炭
素もしくは分枝状の炭素原子数1～12

個のパーフルオアルキレン基であり；

Q は $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-F$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、
 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{OC}_6\text{F}_5$ 、または
 $-\text{CO}_2\text{R}^*$ であり；ここで R^* は $-\text{CH}_3$ ま
たは $-\text{C}_2\text{H}_5$ であり； Y および Y' は $-F$
または $-\text{CF}_3$ であり、但し Y および Y'
の一方のみが $-\text{CF}_3$ であり得るものと
する、



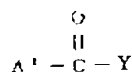
ここで、 R^2 は $-F$ 、 $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3\text{CN}$ 、
 $-\text{CF}_3\text{COF}$ 、 $-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$
または $-\text{CF}_3\text{CO}_2\text{R}^*$ であり、ここで R^*
は上記定義のとおりである、



製造される。

これらのパーフルオアリルエーテルは、

(i) (a) 下記式



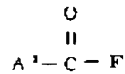
式中、 A' は $Q'\text{CFR}^1-$ であり、こ
こ

$$\begin{array}{c} | \\ \text{Y}' \end{array}$$

で、 R^1 は炭素-炭素結合または炭
素原子数1～12個の線状もしくは分枝
状のパーフルオアルキレン基であり；
 Q' は $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OCF}_2\text{CH}_3$ 、
 $-\text{COF}$ 、 $-F$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、
 $-\text{OC}_6\text{F}_5$ 、または $-\text{CO}_2\text{R}^*$ であり、こ
こで R^* は $-\text{CH}_3$ 、または $-\text{C}_2\text{H}_5$ であり；
 Y および Y' は $-F$ または $-\text{CF}_3$ であり、
但し Y および Y' の一方のみが $-\text{CF}_3$
であり得るものとする、

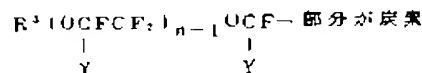
を有するカルボニル化合物、または

(b) 下記式



式中、 A^1 は $\text{Q}^1\text{R}^2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2$

であり、ここで R^2 は

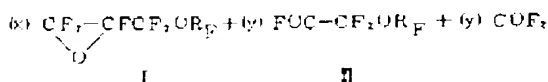
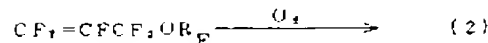


原子数：4を超えないような炭素含有量の線状または分枝状のパーフルオロアルキレン基であり； Y は独立に $-\text{F}$ または $-\text{CF}_3$ であり； n は1~4であり；そして Q^1 は上記定義のとおりである、

を有するカルボニル化合物、または

(c) ペンタフルオロフェノールのアルカリ

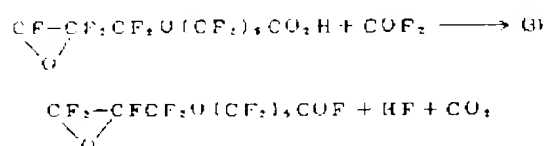
れる：



式中、 x および y は、それぞれ、生成物IおよびIIのモル分率である。

式Iのエーテルはこの反応温度では普通安定である。フッ化カルボニルと共に式IIのエーテルが生成するのは、出発のポリフルオロアリロキシン化合物中のアリル二重結合の酸化開裂により生起すると考えられる。

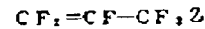
副生成物 COF_2 は、 R_F が例えば



塩基塩

を、式M F （式中、MはK $^+$ 、Rb $^+$ 、Cs $^+$ またはN $^+$ であり、ここで各Rは同一もしくは相異なり炭素原子数1~6個のアルキルである）を混合フッ化物と混合して反応させ、そして

(2) (1)からの混合物を下記式



式中、Zは $-\text{Cl}$ 、Brまたは $-\text{OSO}_2\text{F}$ である、

で表わされるパーフルオロアリル化合物と混合することによって製造される。

式Iのパーフルオログリシジルエーテルおよび式IIのフルオロホルミルジフルオロメチルエーテルは、パーフルオロアリルエーテルから、約20°乃至約200°で、好ましくは約80°乃至約160°において酸素と反応させることによつて製造さ

の如く反応し得る $-\text{CO}_2\text{H}$ のような官能基を含有する場合以外は、普通不活性である。

エボキシド化反応は約5乃至約3000 p.s.i.、好ましくは約50乃至約1500 p.s.i.の圧力下で行ない得る。溶媒は必須ではないが、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン($\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$)またはパーフルオロジメチルシクロブタンの如き不活性希釈剤を使用することができる。

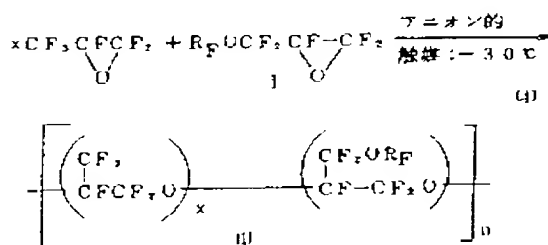
反応物質の割合は、 O_3 に対してオレフィンの大過剰モル量（例えば100：1）からオレフィンに対して O_3 の大過剰（例えば100：1）まで変えることができるが、 O_3 の最適な過剰量、例えば約1.1：1乃至約10：1がオレフィンの完全な反応を確保するために普通好ましい。

エボキシド化反応は最も簡便に熱的に開始せしめられるが、フリー・ラジカル開始剤を使用す

ることによつて、或いは臭素の如き光活性材料の存在下で紫外線照射することによつて触媒させることもできる。エポキシド化は図分式に或いは連続法で行ない得る。

式Iのエポキシド化生成物は、或る場合には、 Br_2 または Cl_2 による予備処理が有用となり得るが、一般には直接の分留によつて単離される。エポキシド化を低い温度(100°)で行なつた時は、分留の直前に混合物にp-ジクロロベンゼンの如きラジカル受容体を添加するのが過酸化物質の存在の可能性に対処するための望ましい予防手段である。

本分野では、ヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFPPO)の如き或る種のフルオロエポキシド類を、対応するビニル化合物をアルカリ性過酸化水素と反応させるとによつて製造することが教唆されている。該方法は、アルカリ性 H_2O_2 の



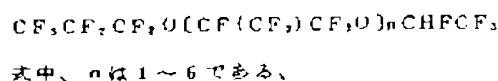
式中、xは式Iのエーテル1モルあたりのHFPPOのモル数であり、何れのモノマー単位もコポリマー中にランダムに分布し得る。

(共)重合は好適な溶媒および開始剤の存在下で、約-45°乃至約+25°、好ましくは約-35°乃至約0°の温度で進行する。溶媒の量はモノマー供給量の約5乃至約40モル%とすることができる。好適な溶媒は、ジエチルエーテル、ジグリム、トリグリムおよびテトラグリム(ジ-、トリ-およびテトラエチレングリコールジメチル

存在下において加水分解的に不安定な $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^+$ 、 $-\text{COCN}$ または $-\text{CON}$ の如き官能基を R_f が含有する場合に、式Iのパーフルオログリシジルエーテル類を製造するのに使用できない。 R_f が非官能性であるか或いはアルカリ性 H_2O_2 に対して不活性または比較的非反応性である $-\text{Br}$ の如き官能基を含有する場合に、該試薬は式Iの化合物を製造するための分子状態素に対する代替物として使用し得る。

式Iのパーフルオログリシジルエーテルは、HFPPO、テトラフルオロエチレンエポキシド(TFPEO)および他の式Iのパーフルオログリシジルエーテルの如き好適なフッ素化エポキシド類と重合または共重合させることができ、HFPPOおよびTFPEOが好ましいモノマーでありHFPPOが最も好ましい。例えば：

エーテル)の如き市販のエーテル類および1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、クロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロメタン、下記式



で表わされる水素でキャップされたHFPPOオリゴマー類、ヘキサフルオロプロペン(HFP)の二量体および三量体、並びにHFP自体の如きフッ素化された溶媒が含まれ、後者が好ましい溶媒である。溶媒は好ましくはモレキュラーシーブを用いて使用前に完全に乾燥させるべきである。

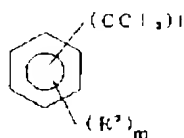
式Iのエーテルの(共)重合に好適な触媒には、ヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFPPO)の重合に有効なアニオン系開始剤、例えばカーボンブラックスまたは、好ましくは、組合わせ CsF-LiBr 、 KF-LiBr 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3$ 、

$-LiBr$ 、 $C_2F_5-PUCCF(CF_3)UCF_2CF_2UCF(CF_3)COR$ 、 $C_2F_5-CF_2CF_2CF_2O[(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)COF$ (ここで n は 2~6 である) が含まれ、 n が 4~6 である族の触媒が好ましい。最後に述べた触媒中で使用されているものの如きフルオロポリエーテル類の製造は米国特許第 3,322,326 号に記載されている。触媒濃度は、より高分子量の生成物が望ましい時は、全モノマー供給量の約 0.05 乃至約 1 モル% とすべきである。

式 I のパーフルオログリシジルエーテルおよび $HFPO$ の如きモノマーは (共)重合の前に適度に精製して乾燥していなければならない。モノマーはモレキュラシーブを用いて、或いは、好ましくは $KOH-CAH_3$ 上で乾燥させ得る。式 I のエーテルから高分子量の (コ)ポリマーを製造するには触媒および高純度が必要である。

重合圧力は 1 気圧より小乃至約 20 気圧または

よつて製造し得る。 $-SO_2OH$ または $-SO_2OM'$ 基を含有するコポリマーは、 $-SO_2F$ 基を含有する対応するコポリマーから、米国特許第 3,282,875 号開示の如く、加水分解的に製造し得る。 $-CO_2M'$ 基を含有するコポリマーは、 $-COF$ を含有する相当するコポリマーから、米国特許第 4,131,740 号開示の如く、加水分解的に製造し得る。 $-CN$ 基を含有するコポリマーは、 $-CONH_2$ 基を含有する対応するコポリマーから、下記式



式中、 R' は $-CH_3$ または $-C_2H_5$ であり、 m は 1 または 2 であり、そして n は 0、1 または 2 である、

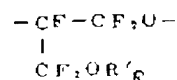
で表わされる試薬と反応させて $-CN$ 部分を含む

それ以上の範囲とすることができ、1 気圧付近の圧力が普通は好ましい。

官能基 $-COC1$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2OM'$ 、 $-CO_2M'$ 、または $-CN$ (ここで M' がアルカリ金属、アンモニウムまたは第四級アンモニウムである) を含有する本発明のコポリマーは、官能基の重合後の転換によつて、即ち官能基 $-COF$ 、 $-COOH$ または $-SO_2F$ を含有する本発明のコポリマーを適当な試薬と反応させることによつて製造し得る。例えば、 $-COC1$ 基を含有する本発明のコポリマーは、 $-COOH$ 基を含有する対応するコポリマーから、触媒量のジノチルホルムアミドの存在下で塩化チオニル ($SOCl_2$) と反応させることによつて製造し得る。 $-CONH_2$ 基を含有するコポリマーは、 $-COOH$ 、 $-COF$ 、 $-COC1$ または $-CO_2R''$ 基を含有する対応するコポリマーから、エステル化および/またはアンモノリシスに

するコポリマーを生感せしめることによつて製造することができ、ベンゾトリクロリドが好ましい試薬である。ニトリル官能基が本発明のコポリマー中に加硫部位を提供するのによく適しており、上記の如く安定なエラストマー材料を導く。

かくして、本発明は下記式



式中、 R'_p は、官能基の選択の中から $-COC1$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2OM'$ 、および $-CO_2M'$ もまた含まれている以外は、上で定義した R_p と同じ意味を有する、

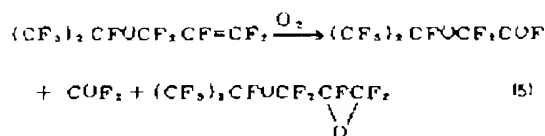
で表わされる繰り返し単位を含むコポリマーを提供する。官能基 $-CO_2M'$ 、 $-SO_2OM'$ 、および $-SO_2OH$ は、本発明のポリマーに親水性およびカチオン交換特性を賦与する。酸クロリド官能基は、他の有用なカルボキシル化基、例えば $-COOH$ 、

$-\text{CO}_2\text{R}'$ 、および $-\text{CO}_2\text{M}'$ への前駆体である。アミド官能基は、-CN基への前駆体であり、これはフルオロエラストマーに有用な加硫部位を提供する。

本発明の特定の具体例である次の実施例では、部および%は重量基準のものであり、温度は特にとわらない限り全てセツ氏度である。実施例2は本発明を実施するために考えられる最良の態様である。

実施例1

パーフルオロ-(1,2-エポキシ-5-メチル-4-オキサヘキサン)



A. 100 ml のステンレス槽内に

6 F、 CF_3 、 -14.60 (7重線の t 、 $J_{\text{FF}} 21.6$ 、 2 Hz 、1 F、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$) および -15.60 ppm (1の d の d 、 $J_{\text{FF}} 19.2$ 、 16.9 、 2.8 Hz 、1 F、環の CF)、 -73.35 Hz を中心として UCF_2 の幅広い AB 多重線および -71.75 Hz および -74.96 Hz に重線を伴う；および -104.416 および -104.58 Hz (1の d 、 $J_{\text{FF}} 19.2$ 、 9.7 Hz 、1 F) および -106.28 および -106.69 Hz (d 、 $J_{\text{FF}} 16.9\text{ Hz}$ 、1 F) に環の CF_2 の AB パターン。ガスクロマトグラフ分析からも示されるが、痕跡量の不純物が存在した。

分析: $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}_2$ に対する計算値: C, 21.70;

F, 68.66

実験値: C, 21.00;

F, 68.23

B. 上記A部で用いた温度より高い温度におけ

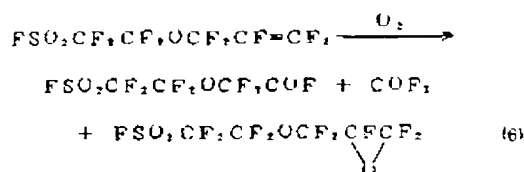
$(\text{CF}_3)_2\text{CFUCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 63.2 g (0.20 モル; 39 ml) および $\text{CFCI}_2\text{CFCI}_2$ 50 ml を装荷し、 O_2 で 200 psi に加圧した。ゆつくり加熱すると、この系は 75° 付近で圧力の顕著な減少を示した。温度を約 80° に保ち、そして全体で 17 時間に亘つて、250 psi に維持するための必要に応じて、 O_2 を加圧して導入した。液体生成物の蒸留により、bp $40-43^\circ$ の副生成物の酸フッ化物 12.0 g (21%)、および bp $57-59^\circ$ のパーフルオロ-2-メチル-5,6-エポキシ-3-オキサヘキサン 17.3 g (26%) が得られた。

エポキシドを再蒸留することにより bp $58.5-59^\circ$ の純粋に近い試料が得られた。IR (CCl_4): 6.47 (エポキシド)、 $7.5-9\mu$ (CF 、 $\text{C}-\text{O}$)、 5.31μ に COF の痕跡量不純物を伴う。NMR (^{19}F -81.6 d の 1、 $J_{\text{FF}} 5$ 、 2.0 Hz 、

環化を、エポキシドの生成を最大にする試みで行なつた。 $(\text{CF}_3)_2\text{CFUCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 56.9 g (0.18 モル、35 ml) および $\text{CFCI}_2\text{CFCI}_2$ 50 ml を装荷した100 ml の管を、 O_2 を添加する前に 140° および 110 psi まで予備加熱した。スラグの中に O_2 を添加するに従つて急速な発熱反応が起つた。温度制御は $220-260$ psi の間の O_2 のゆつくりした連続的な供給によつてよりうまく維持され、8時間後、圧力は 260 psi で一定となつた。液体生成物の分留により bp $38-45^\circ$ の粗製酸フッ化物 7.9 g (16%)、および bp $58-61^\circ$ のエポキシド 34.6 g (58%) が得られた。GC および IR により、約 5% の $\text{CFCI}_2\text{CFCI}_2$ 溶媒を含めて 6-7% の不純物の存在することが示された。

実施例2

パーフルオロ-5, 6-エポキシ-3-オキサ
ヘキサンスルホニルフルオリド



A. $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 68.1 g (0.206モル、40 ml)、 CF_3Cl (CFC12) 50 ml、および O_2 200 psiを装荷した100 mlのステンレス鋼管を80°、300 psiまで加熱した。この管を、圧力が300 psiで一定となるまで、 O_2 で周期的に再加圧した(13時間)。n-ジクロロベンゼン40 mlを液体生成物に加え、混合物を分留するとbp 43-52°(200 mm)のフルオリド1.4 g(1.9%)、およびbp 58-70°(200 mm)の粗製エポキシドが得られた。

分析: $\text{C}, \text{F}, \text{O}, \text{S}$ に対する計算値: C , 17.35;

S , 9.27

実験値: C , 17.19;

S , 9.95

B. 上記A部のエポキシドよりも純粋なエポキシド試料を、純粋なオレフィン性前駆体の酸化によってより高い収率で得た。 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 134.9 g(0.41モル、80 ml)を含む100 mlの金属管を、酸素をゆつくりと連続的に2時間加えながら140-150°に保つた。圧力は75 psiから250 psiまで上昇し落ちた。圧力を O_2 で450 psiまで上げたが5時間経つてもそれ以上の圧力変化は何も起らなかった。完全な反応を確実にものとするには、酸素を更に追加しより高い圧力を使用した。液体生成物に10 mlのn-ジクロロベンゼンを加え、混合物を分留するとbp主として80°の粗製酸

粗製パーフルオロ-5, 6-エポキシ-3-オキサヘキサンスルホニルフルオリドの再蒸留によりbp 59-61°(200 mm)のものが13.1 g(12%)得られた。IR(純品): 6.5 μ(エポキシド)、6.82 (SO_2F)、7.5-9 μ(CF , $\text{C}=\text{O}$)。NMR: ^1F 45.2 (tのt, J_{FF} 6.1, 6.1 Hz、1 F、 SO_2F)、-8.25 (m、2 F、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$)、-113.1 (tのd, J_{FF} 5.6, 2.8 Hz、2 F、 SO_2CF_2)、および-156.8 ppm (mのdのd, J_{FF} 18.8 Hz、1 F、環のCF)、-7351、-7503、-7539および-7689 Hz (m、2 F)に COF_2 のAB多重線および-10365および-10405 Hz (tのd, J_{FF} 13.8, 9.8 Hz、1 F)および-10593および-10632 Hz (d, J_{FF} 16.8 Hz、1 F)に環の CF_2 のAB多重線を作った。

フルオリド3.20(2.6%)、およびbp 57.65°(200 mm)のエポキシド8.05 g(5.7%)が得られた。再蒸留によりbp 93-94°の純粋なエポキシド6.95 g(4.9%)が得られた。

分析: $\text{C}, \text{F}, \text{O}, \text{S}$ に対する計算値: C , 17.35;

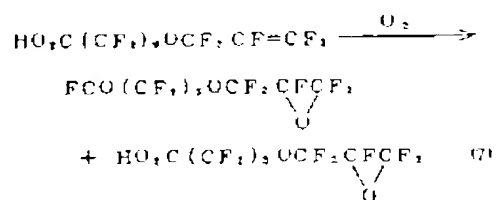
S , 9.27

実験値: C , 17.60;

S , 9.52

実施例3

パーフルオロ-9, 10-エポキシ-7-オキサデカン酸およびパーフルオロ-9, 10-エポキシ-7-オキサデカノニルフルオリド



A. $\text{HO}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 1.17 g (0.26 mol, 5.5 ml) を装荷した 100 ml の管を、空気を発熱反応が全く見えなくなるまでゆつくり加えながら、約 140°C に加熱した。 140° で更に加熱すると 1-2 時間に亘って圧力が 332 から 418 psi まで上昇した。液体生成物に 10 ml の ϕ -ジクロロベンゼンを加え、混合物を蒸留した。 $68-98^\circ$ (100 mm) で集めた留分は少しの第二留の ϕ -ジクロロベンゼンを有したが、これを除去し、そして粗製パーフルオロ-9, 10-エポキシ-7-オキサデカノイルフルオライドを再分留して bp $73-75^\circ$ (100 mm) のエポキシ酸フッ化物 2.32 g (19%) を得た。IR (純品): 530 ($\text{C}=\text{O}$), 647 (エポキシド), $7.8-9\mu$ (CF , $\text{C}-\text{O}$)。NMR: ^1F 2.3.9 (1 の t の t, J_{FF} 8.6, 1.5 Hz, 1F, COF), -83.6 (m, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$),

酸 34.4μ (29%) が得られた。IR (純品): $2.8-4.0$ (水素結合した OH), 563 ($\text{C}=\text{O}$), 648 (エポキシド), および $7.3-9\mu$ (CF , $\text{C}-\text{O}$)。NMR: ^1H 12.0 ppm (S, CO_2H); ^1F -83.6 (m, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$), -119.8 (1 の t, J_{FF} 13, 3.0 Hz, 2F, $\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$), -122.6 (m, 2F, CF_2), -123.3 (m, 2F, CF_2), -126.2 (m, 2F, CF_2), および -156.9 ppm (m の t, J_{FF} ~ 18 Hz, 1F, 環の CF), -73.89 , -75.72 , および -77.23 Hz (m, 2F) に OCF_2 の, -103.92 および -104.34 Hz (1 の d, J_{FF} 19.0, 10.0 Hz, 1F) および -106.13 および 106.55 Hz (d, J_{FF} 16.9 Hz, 1F) に環の CF_2 の A B 多重線を伴う。

分析. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_{11}\text{O}_3$ に対する計算値: C, 23.60;

-119.0 (m の d の t, J_{FF} 12, 8 Hz, 2F, CF_2COF), -122.6 (m, 2F, CF_2), -123.4 (m, 2F, CF_2), -126.2 (m, 2F, CF_2), および -157.0 ppm (m の t, J_{FF} 18 Hz, 1F, 環の CF), -73.89 , -75.41 , -75.71 , および -77.23 Hz (m, 2F) に OCF_2 の, そして -103.96 および -104.37 Hz (1 の d, J_{FF} 19.0, 9.9 Hz, 1F) および -106.16 および -106.57 Hz (d, J_{FF} 16.9 Hz, 1F) に環の CF_2 の A B 多重線を伴う。

分析. $\text{C}_8\text{F}_{14}\text{O}_3$ に対する計算値: C, 23.49

実測値: C, 23.77

B. 反応混合物を更に分留することにより、 $45-55^\circ$ (5 mm) で ϕ -ジクロロベンゼンを除去した後、bp $63-65^\circ$ (0.6 mm) のパーフルオロ-9, 10-エポキシ-7-オキサデカノ

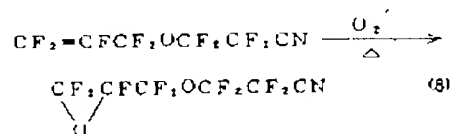
H, 0.22

実測値: C, 23.99;

H, 0.39

実施例 4

パーフルオロ-6, 7-エポキシ-4-オキサヘプタンニトリル



パーフルオロ-4-オキサ-6-ヘプタンニトリル 3.85 g (0.14 mol) を装荷した 100 ml のステンレス鋼被覆管を、反応が完全になるまで酸素を増加させて加えながら (5.5 時間に亘って) 140° に加熱した。液体生成物の分留により bp $65-67^\circ$ のパーフルオロ-6, 7-エポキシ-4-オキサヘプタンニトリル 1.57 g (39%)

が得られた。IR (CCl₄): 4.40 (CN)、
6.47 (エポキシド) および 8-9 μ (CF、C-O)。NMR (CCl₄): -87.5 (m、2F、
OCF₂)、-109.2 (t、J_{FF} 4.7 Hz、2F、
CF₂CN)、および -156.7 ppm (m の d の d、
J_{FF} 18.7、16.7 Hz、1F、CF)、-103.47
および -103.89 Hz (t の d、J_{FF} 18.7、
9.5 Hz、1F) および -105.70 および
-106.10 Hz (d、J_{FF} 16.7 Hz、1F) に
属する CF₂ の、そして -73.76、-75.29、
-75.56、および -77.07 Hz (m、2F) に
エポキシド環に属する CF₂ の A B 配属を伴う。

分析。C₆F₈NO₂ に対する計算値: C, 24.93;

N, 4.85

実測値: C, 25.19;

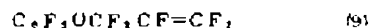
N, 5.02

実施例 5

μ の金属管を、吸収が止むまで酸素を圧入しながら 140° に加熱した。蒸留によりペンタフルオ
ロフェニルペンタフルオロー 2, 3-エポキシブ
ロビルエーテルおよび出発材料の、bp 60-
65° (30 mm) の混合物 4.0 g が得られた。この
蒸留液を、CFCl₂CF₂Cl 4.0 μ および臭素 16
g (0.10 モル) と共に、この混合物を白色光ラ
ンプで 40-55° で 18 分間照射しながら、攪
拌した。蒸留により bp 61-64° (30 mm)
の純粋に近いエポキシド 2.55 g が得られた。幾
つかの留分を、赤外スペクトルのエポキシ化物不純
物ピークが消失するまで空気に開放したまま水
素化カルシウムと接触させ、そして次に真空移動
させて、CaSO₄ と接触およびろ過することによ
って精製されたエポキシド 1.48 g (22%) が
得られた。IR (純品): 3.29、3.70、4.01
(芳香環に付随する弱いバンド)、6.07、6.30、

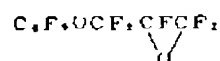
パーフルオロ (フェニルグリニル) エーテル

A. C₆OC₆F₅ + CF₂=CFCF₂OSO₂F →



ペンタフルオロフェニルパーフルオロアリルエ
ーテルを、パーフルオロアリルフルオロスルホニ
ートを含むのセシウムペンタフルオロフェノキシ
ドにジグリム中 -25° で急速に加えることによ
って得た。温度を +10℃ し、生成物を、反応混
合物を水の中にあげ、下層を水で洗い、そして乾
燥および蒸留、bp 63° (30 mm) することによ
って、単離した。GC によればオレフィンが純度
96% であることが示された。

B. C₆F₅OCF₂CF=CF₂ $\xrightarrow{O_2}$



ペンタフルオロフェニルパーフルオロアリルエ
ーテル 6.40 g (0.204 モル) を蒸留した 100

6.57 (芳香族 C=C)、6.47 (エポキシド環)
および 8-9 μ (CF、C-O)。NMR (CCl₄):
¹H 無し; ¹⁹F -151.8 (m、2F、芳香族 CF)、
-155.1 (t、J_{FF} 2.1 Hz、1F、芳香族 CF)、
-155.7 (t、J_{FF} 18 Hz、1F、エポキシド
環 CF)、および -161.6 ppm (m、2F、芳
香族 CF)、-74.57、-75.98、-76.29、
および -77.71 Hz (m、2F) にエポキシド環
に属する CF₂ の、-103.65 および -104.06
(t の d、J_{FF} 18.6、9.1 Hz、1F) および
-106.10 および -106.50 Hz (d、J_{FF}
17.5 Hz、1F) に属する CF₂ の、A B パターンを伴
う。

分析。C₆F₁₀O₂ に対する計算値: C, 32.75;

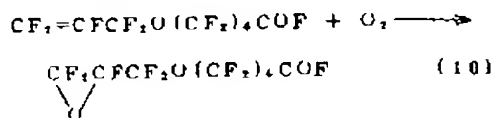
F, 57.56

実測値: C, 32.89;

F, 57.65

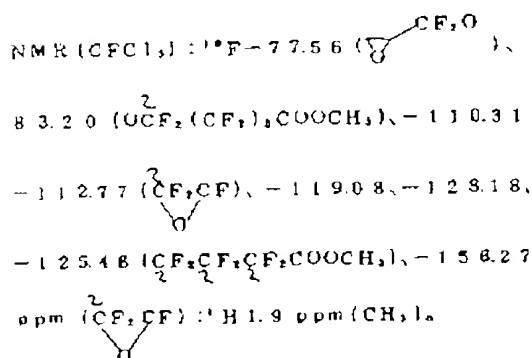
実施例6

パーフルオロ-8, 9-エポキシ-6-オキサ
ノナノイルフルオリド

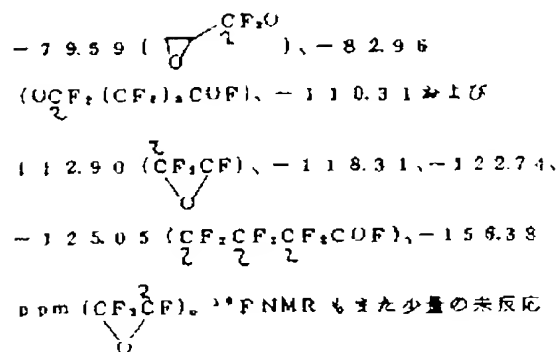


$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{COF}$ 9.05 g (0.23
モル) を、 140° で 200 psi の圧力が得られ
るまで少量の O_2 と反応させた。圧力を O_2 で 500
psi まで上昇させ 140° で 4 時間保った。粗
製混合物を蒸留することにより、bp $66-67^\circ$
(150 mm) のパーフルオロ-8, 9-エポキシ
-6-オキサノナノイルフルオリド 3.53 g
(3.7%) が得られた。IR (CCl_4): 5.3 (COF),
6.5 ($\text{CF}_2\text{CF}-$), 5.9 μ (CF, CO), 5.55 μ の
弱いバンドは少量の未反応オレフィンの存在を示

パーフルオロ (メチル-6-オキサ-8-ノネ
ノエート) 3.3 g (0.85 モル) を、通常の方法
で 140° で酸素と反応させた。粗製生成物の蒸
留により bp $= 51-52^\circ$ (1.2 mm) のパーフル
オロ (メチル-8, 9-エポキシ-6-オキサノ
ノエート) 3.46 g (10%) が得られた。
IR (CCl_4): 3.28, 3.35, 3.45 ($-\text{CH}_3$),
5.57 ($\text{C}=\text{O}$), 6.5 ($\text{CF}_2\text{CF}-$), 7.5 乃至
9.5 μ (CF, CO)。



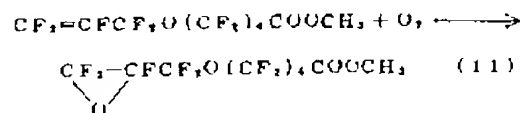
した。NMR: ^1F (CFCl_3): 2.410 (COF),



出発材料を示した。

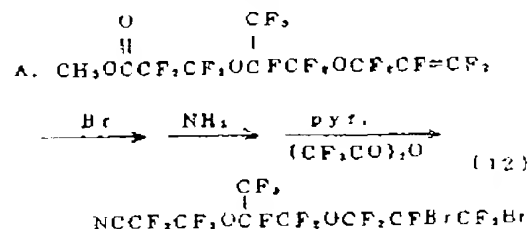
実施例7

パーフルオロ (メチル-8, 9-エポキシ-6
-オキサノナノエート)



実施例8

パーフルオロ (9, 10-エポキシ-5-メチ
ル-4, 7-ジオキサデカノエート)



メチルパーフルオロ (5-メチル-4, 7-ジ
オキサ-9-デカノエート) 5.24 g (0.111
モル)、臭素 17.7 g (0.111 モル)、および
 CCl_4 50 ml の混合物を攪拌し、発熱がおさまる
まで白色光ランプを間欠的に照射した。別に臭素
3.1 g (0.02 モル) を加え、この混合物を 30
分間照射した。揮発成分を 1 mm の圧力で除去し、
エーテル 150 ml を残留物に加え、そして無水ア

ンモニブを過剰が存在して残るまで攪拌混合物の中へ泡立たせて導入した。揮発成分を0.5 mmの圧力まで除去し、残留物を少量のテトラヒドロフランに溶かしてろ過した。ろ液およびテトラヒドロフラン250 mlの混合物を、継続的にトリジン19.3 g (0.244モル) および無水トリフルオロ酢酸24.2 g (0.122モル) を加えながら、 -20° で攪拌した。生成する混合物を -20° で30分攪拌し、次に 25° まで上昇するに任せた。水1で希釈することにより有機層が得られ、これを水500 mlで洗い、 CaSO_4 上で乾燥させ蒸留した。こうしてbp 62° (10 mm) のパーフルオロ (9, 10-ジブromo-5-ノナル-4, 7-ジオキサデカンニトリル) 36.5 g (55%) が得られた。IR (純品): 4.38 (CN)、8-9 μ (CF、C=O)。NMR (CCl_4): ^1F -8 0.3 (m, 3F、 CF_3)、

ジグリム150 ml中の至純品7.58 g (0.116モル) の無水酢酸を、34.7 g (0.058モル) のジブromaidを滴下して加えながら、 $45-52^{\circ}$ (5 mm) で攪拌した。攪拌および加熱を1時間続けた。 -80° のトラップに集めた粗製生成物を水200 mlで洗い CaSO_4 上で乾燥させそして蒸留するとbp 64° (100 mm) のパーフルオロ (5-メナル-4, 7-ジオキサ-9-デセンニトリル) 16.7 g (66%) が得られた。

IR (純品): 4.39 (CN)、5.58 (C=C) および8-9 μ (CF、C=O)。NMR (CCl_4): ^1F -7 2.2 (dのdのdのd、 J_{FF} 24.9、13.9、 \sim 13.9、7.9 Hz、2F、 $\text{OCF}_2\text{C}=\text{C}$)、 -80.8 (m, 3F、 CF_3)、 -84.2 (m, 2F、 OCF_2)、 -85.4 (m, 2F、 OCF_2)、 -91.5 (1のdのd、 J_{FF} 51.6、39.5、7.9 Hz、1F、 $\text{trans-}\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}$)、 -105.2 (1の

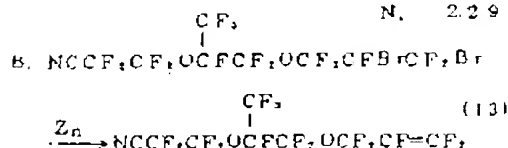
-83.9 (m, 2F、 CF_2O)、 -85.0 (m, 2F、 CF_2O)、 -108.9 (1、 J_{FF} 5.4 Hz、2F、 CF_2CN)、 -132.6 (1の1、 J_{FF} 14.5、10.5 Hz、1F、 CFBr)、および -145.5 ppm (mの1、 J_{FF} 20.9 Hz、1F、CF)、 -520.0 および -537.5 (1のd、 J_{FF} 14.5、9 Hz、1F) および -547.4 および -564.9 Hz (1のd、 J_{FF} 14.5、14.5 Hz、1F) に CF_2Br の、 -700.1 、 -715.0 、 -717.6 、および -732.5 Hz (m, 2F) に OCF_2 のABパターンを伴う。

分析: $\text{C}_8\text{Br}_2\text{F}_{13}\text{NO}_2$ に対する計算値: C, 18.05;

N, 2.34

実測値: C, 18.34;

N, 2.29



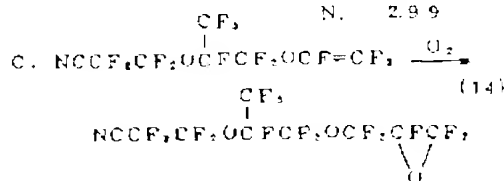
dのd、 J_{FF} 118.2、51.6、24.9 Hz、1F、 $\text{trans-}\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}$)、 -109.3 (1、 J_{FF} 5.3 Hz、2F、 CF_2CN)、 -145.8 (mの1、 J_{FF} 16.3 Hz、1F、CF)、および -191.2 ppm (1のdのd、 J_{FF} 118.2、39.5、13.9 Hz、1F、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2=$)。

分析: $\text{C}_8\text{F}_{13}\text{NO}_2$ に対する計算値: C, 24.62;

N, 3.19

実測値: C, 24.56;

N, 2.99



シアノオレフィン89.1 g (0.203モル) を蒸留した100 mlの金属管を、圧力降下の基で判断して反応が完全となるまで酸果を圧入しながら

ら、140°で加熱した。液体生成物の分留によりbp 52°(700mm) - 67°(100mm)のシアノエポキシドおよびシアノ酸フッ化物の混合物が得られた。CaH₂を用いる処理では酸フッ化物成分が除去されなかつたので、粗製生成物をCFCl₃:CF₂:C150および水300および若干の水の混合物と蒸とうした。有膜層をCaSO₄上で乾燥させ、ろ過し、そして蒸留することによりbp 64 - 64.5°(100mm)の純粋なパーフルオロ(9,10-エポキシ-5-メチル-4,7-ジオキサデカニトリル)33.0g(36%)が得られた。

IR(純品): 4.37(CN), 6.47(パーオキシド), 8-9μ(CF, C=O)。NMR(CCl₄): ¹⁹F - 80.3(m, 2F, CF₂O), -80.7(m, 3F, CF₃), -83.5(m, 2F, CF₂O), -85.3(m, 2F, CF₂O), -109.2(t,

J_{FF} 5.0 Hz, 2F, CF₂CN), -145.4(t, ~~J_{FF} 2.1 Hz, 1F, CF~~)および-157.0 ppm(t, J_{FF} 18.0 Hz, 1F, CF), -104.00および-104.41 Hz(tのd, J_{FF} 18.5, 9.6 Hz, 1F)および-106.26および-106.67 Hz(d, J_{FF} 16.8 Hz, 1F)に於CF₂のABパターンを伴う。

分析: C₁₂F₁₄NO₂に対する計算値: C, 23.75;

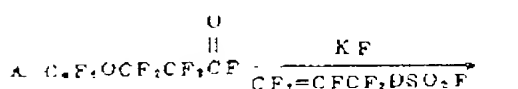
N, 3.08

実測値: C, 23.99;

N, 3.27

実施例9

パーフルオロ(1,2-エポキシ-7-フエノキシ-4-オキサヘプタン)



ジグリム200ml中の炭酸化したKF 4.5g(0.25モル)の懸濁液を、3-ペンタフルオロフェノキシテトラフルオロプロピオニルフルオリド66.0g(0.20モル)を加えながら、0-5°で撹拌した。この混合物を更に15分間撹拌し、その時間の後、パーフルオロアリルフルオロスルフェート50.6g(0.23モル)を0-5°で加えた。生成する産物を0-5°で2時間撹拌しそして次に水1lの中へ注いだ。下層を水250mlで洗い、CaSO₄上で乾燥させ、そして分留するとbp 56 - 57°(2mm)のパーフルオロ(7-フエノキシ-4-オキサ-1-ヘプタン)53.2g(55%)が得られた。IR(純品):

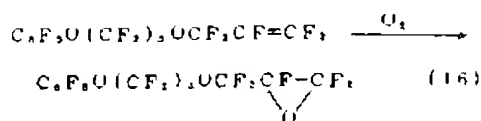
3.32, 3.71, 4.01(強い、芳香環に付随), 5.60(C=C), 6.07および6.59(芳香族C=O), 8-9μ(CF, C=O)。NMR(CCl₄): ¹⁹F - 72.0(dのtのdのd, J_{FF} 25.1, 13.5, 12, 7.2 Hz, 2F, OCF₂C+), -84.6(m, 4F, CF₂O), -91.9(tのdのd, J_{FF} 52.3, 39.2, 7.2 Hz, 1F, シス-CF₂CF=CF₂), -105.2(tのdのd, J_{FF} 117.4, 52.3, 25.1 Hz, 1F, トランス-CF₂CF=CF₂), -129.0(m, 2F, CF₃), -151.7(m, 2F, 芳香族CF), -155.2(t, J_{FF} 21.0 Hz, 1F, 芳香族CF), -161.7(m, 2F, 芳香族CF), および-190.5 ppm(mのtのdのd, J_{FF} 117.4, 39.2, 13.5 Hz, 1F, CF₂CF=CF₂)。

分析: C₁₂F₁₄O₂に対する計算値: C, 30.03;

F, 63.32

実測値: C, 30.12;

F, 63.25



ステンレス鋼でライニングされ、パーフルオロ(7-フエノキシ-4-オキサヘプテン)105.3g(0.22モル)を装荷された100mlの金属管を、圧力降下が全く観察されなくなるまで酸素を間欠的に圧入しながら140℃に加熱した。液体生成物混合物を分留するとbp37-70°の蒸留液78.5gが得られた(3分)。蒸留液を1Lの水と振とうし、そして次にCFCl₃CF₂Cl 25gおよび炭から純粋カルシウムを、分留を急がせるために加えた。下液を乾燥カルシウム上で乾燥させ、そして分留するとbp55°(1.9mm)のパーフルオロ(7-フエ

ノキシ-1, 2-エポキシ-4-オキサヘプテン)

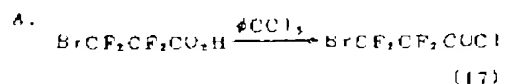
33.3g(31%)が得られた。IR(CCl₄): 6.47(エポキシド環)、6.58(芳香族C=C)、8-9μ(CF、C-O)。NMR(CCl₄): ¹⁹F-84.1(m, 2F, OCF₂)、-84.6(m, 2F, OCF₂)、-129.0(s, 2F, CF₂)、-151.8(m, 2F, 芳香族-CF)、-155.1(t, J_{FF} 21.0 Hz, 1F, 芳香族-CF)、-158.6(t, J_{FF} 17.9 Hz, 1F, 環のCF)、および-161.7 ppm(m, 2F, 芳香族CF)、-73.82、-75.34、-75.66、および-77.19 Hz(m, 2F)にエポキシド環に隣接するCF₂の、そして-103.8および-104.24 Hz(1のd, J_{FF} 15.8、9.8 Hz, 1F)および-106.00および-106.42 Hz(d, J_{FF} 17.3 Hz, 1F)にエポキシドCF₂のAB配置を伴う。

分析: C₁₂F₁₆Oに對する計算値: C, 29.05

実測値: C, 29.40

実施例10

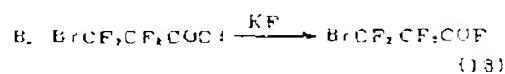
パーフルオロ(1-ブromo-6, 7-エポキシ-4-オキサヘプテン)



3-ブromotetraフルオロプロピオン酸をエーテルエステルの加水分解によつて得た: 前者はY. K. Kim, J. Org. Chem., 32, 3673(1967)記載の如く製造した。

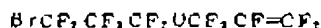
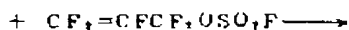
3-ブromotetraフルオロプロピオン酸375.9g(1.67モル)、塩化鉛(加)10g、およびベンゾトリクロリド488.7g(2.50モル)の混合物を1.5時間還流させ、次にbp約60°の粗製生成物を取り出した。再蒸留によりbp67-68°の3-ブromotetraフルオロ

ロピオニルクロリド287.9g(71%)が得られた。IR(CCl₄): 5.53(C=O)。



ジグリム450ml中の炭酸塩KF52.3g(0.90モル)の懸濁液をヘキサフルオロアセトン140g(0.844モル)で処理してカリウムヘプタフルオロイソプロポキシドの懸濁液を得た。A部からのBrCF₂CF₂COC 200g(0.823モル)の約20°における融下添加を、-20°コンデンサーを通しての気体の発生によつて成し遂げた。混合物を1時間攪拌し、次に58°まで加温して、コンデンサーを通してHFを更に追いつ出した。極化生成物を、容器内容物を90°(50mm)に加熱することによつて-80°のトラップに移した。粗生成物フルオライドの蒸留によりbp主に28°の3-ブromotetraフルオロ

プロピオニルフルオリド 14.0 g (75%) が得られた。IR (無相) : 523 μ (C=O)。



(19)

ジグリム 750 ml 中の炭酸塩 KF 35.9 g (0.617 モル) の懸濁液を、上記 B 部からの 3-ブromoテトラフルオロプロピオニルフルオリド 14.0 g (0.617 モル) を加えながら 0° で攪拌した。混合物を 0-5° で更に 30 分攪拌してから、次にパーフルオロアシルフルオロスルフェート 141.9 g (0.617 モル) で処理した。反応混合物を 0-5° で 4 時間攪拌し次に水 3 l の中へ注いだ。生成した下層を水 500 ml で洗ひ、CaSO₄ 上で乾燥させ、そして蒸留して bp 96-99° のパーフルオロ(7-ブromo-4-オキサ

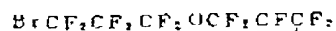
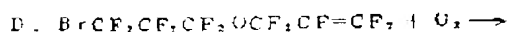
-1-ヘプテン) 13.25 g (57%) を得たが、低降量の不純物は 0°C に 1 つのみ見られた。同様の合成からの試料を分析した。IR (CCl₄) : 559 μ (CF=CF₂)。NMR (CCl₄) : ¹⁹F-8.4.4 (m の t、J_{FF} 9.9 Hz、2 F、CFBr)、-7.1.9 (d の t の d の d、J_{FF} 2.4.9、1.3.8、~1.3、7.3 Hz、2 F、OCF₂C=)、-8.2.8 (m の t の t、J_{FF} ~1.3、9.9 Hz、2 F、CF₂O)、-9.2.0 (t の t の d の d、J_{FF} 5.2.0、3.9.3、7.3 Hz、1 F、シス-CF₂CF=CF₂)、-10.5.3 (t の d の d、J_{FF} 11.7.7、5.2.0、2.4.9 Hz、1 F、トランス-CF₂CF=CF₂)、-12.1.9 (m、2 F、CF₂)、および -19.0.6 ppm (t の t の d の d、J_{FF} 11.7.7、3.9.3、1.3.8、1.6 Hz、1 F、CF₂CF=)。

分析。C₄BrF₁₁O に対する計算値：C、19.12；

Br、21.20

実測値：C、19.38；

Br、21.49



(20)

上記 C 部からのパーフルオロ(7-ブromo-4-オキサ-1-ヘプテン) 20.0 g および CF₃Cl/CFCl₃ 60 ml を含有する 100 ml の金属管を、吸収が止むまで 4 時間の間に亘つて U₂ を増圧させながら注入させつつ、140° に加熱した。混合物を冷却し、気体を排出させ、そして液体生成物を分留して bp 94-95° のパーフルオロ(1-ブromo-6,7-エポキシ-4-オキサヘプテン) 6.9 g (33%) を得た。IR (CCl₄) : 6.5 μ (エポキシド)、8-9 μ (CF、C=O)、5.3 μ 付近に COF 不純物を示す弱いバンドを伴う。NMR (CCl₄) : ¹⁹F-6.5.6 (m

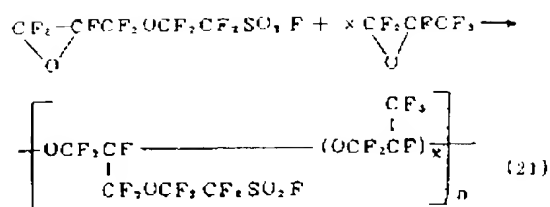
の t、J_{FF} 9.8 Hz、2 F、CF₂Br)、-8.0.2 (A B 多重線 2 F、CF₂O)、-8.0.4 (A B 多重線、2 F、CF₂O)、-12.1.9 (m、2 F、CF₂)、および -15.6.6 ppm (m の t、J_{FF} 17.6 Hz、1 F、CF)、-10.3.6.8 および -10.4.0.9 Hz (m の d の d、J_{FF} 18.5、9.8 Hz、1 F) および -10.5.9.6 および -10.6.3.7 Hz (d、J_{FF} 17.3 Hz、1 F) に亘る CF の A B 多重線を伴う。

分析。C₄BrF₁₁O₂ に対する計算値：C、18.34

実測値：C、18.51

実施例 11

パーフルオロ-5,6-エポキシ-3-オキサヘキサンスルホニルフルオリドとヘキサフルオロプロピレンオキシド (HFPO) との共重合



CsF 2.09g (0.0137モル)、テトラグ
 リム 5.07g (0.0273モル)および HFPO サ
 トラマ 7.97g (0.0120モル)を反応させ
 ることによつて重合触媒を製造した。触媒を少な
 くとも6時間振とうして 0° で30分間遠心分離
 した。完全に乾燥させた500mlの四口フラスコ
 に製造した触媒4ミリモルを注入した。反応混合
 物を -35° まで冷却した。ヘキサフルオロ
 プロピレン(モレキュラーシーブを通すことによ
 つて乾燥剤)を全量で20g、1g/分の速度で
 加えた。ヘキサフルオロプロピレンオキド(KOH
 および CaH_2 上を通すことによつて乾燥剤)を

ジアミンカルバート2g、および MgO 2g
 を、均一な配合物が得られるまで 50° で2ーロ
 ールミルの中で混合した。この配合物をカルバー
 プレス(Carver press)中 180° でプレスし
 2時間加圧した。生成した架橋固体はゴム状で、
 "Freon" B、溶媒に実質的に影響を受けなかつた。
 放置しておくと、この固体は僅かに流動した。

実施例13

パーフルオロ-5, 6-エポキシ-3-オキサ
 ヘキサンスルホニルフルオリドとヘキサフル
 オロプロピレンオキドとの共重合

実施例11記載の手順を用いて HFPO 13.2
 gおよびエポキシスルホニルフルオリド 57.15
 gを -31.5° 乃至 -33° で共重合させた。粘性の
 ポリマーはIRにより9600の分子量を与えた。
 取り込まれたモノマーの量はX線ゲイ光により

0.077/分の速度で加え、そしてエポキシスル
 ホニルフルオリドを0.13g/時間の速度で加
 えた。 -32° 乃至 -35° において52.5時間の
 反応後、真空を用いて未反応気体を除去した。次
 にポリマー混合物を真空下で 100° までゆつく
 りもつて行きあらゆる未反応モノマーを除去した。
 回収されたコポリマーの重量は220gであつた。
 高粘性ポリマーの部分、20gを、過剰のエチノ
 ールと反応させて、対応するエステル末端がキャ
 ップされたポリマーを得た。エステル吸収を基準
 とするIRによる分子量は42200であつた。
 組み込まれたエポキシスルホニルフルオリドの
 量は、X線ゲイ光によるS分析に基づき4.2%で
 あつた。式中のXは約4.8である。

実施例12

コポリマーの架橋

実施例11のコポリマー20g、ヘキサメチレ

ンS分析に基づき18.5%であり、Xは約9であ
 る。

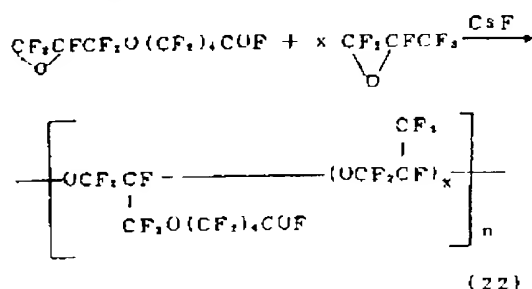
実施例14

パーフルオロ-5, 6-エポキシ-3-オキサ
 ヘキサンスルホニルフルオリドの重合

HFPO 共重合の一般的な手順に従つて、エポ
 キシスルホニルフルオリド 8.5g (0.024モ
 ル)をヘキサフルオロプロペン 1.2gの存在下で
 0.03072モルの CsF 触媒を用いて重合させ
 た。 -35° で4時間の反応後、ポリマーを1ml
 で 100° まで温度を上げることによつて仕上げ、
 未反応モノマーを除去した。乾燥ポリマーの重量
 は7.74gであつた。エステル末端基に転化後、
 分子量は $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 中のエブリオスコピー
 (ebullioscopy)により2800であつた(重
 合度は8)。

実施例15

パーフルオロ-8, 9-エポキシ-6-オキサ
ノナノイルフルオライドとヘキサフルオロプロ
ピレンオキシドとの共重合



HFPD共重合の一般手順を過つて、HFPD 1.83.2gおよびエポキシ酸フルオライド4.59gを、3.6ミリセルの撹拌で、-32乃至-34°で43.6時間の期間で重合させた。回収されたポリマーの重量は1.82gであつた。CFCI₂CF₂CI中でのIRにより、連鎖移動を考慮すると、近似分子量は4,000であつた。Xは約1.0である。

実施例17

ヘキサフルオロプロピレンオキシドおよびパー
フルオロ-6, 7-エポキシ-4-オキサヘプ
タンニトリルのコポリマーの架橋

次のものを粉砕した：実施例16のコポリマー3.0g、カーボンブラック3gおよびテトラフェニルズ0.9g。混合物を50°/0.1mmで脱気し、N₂のもので60時間200°まで加熱し、260°で1日そして300°で2日加熱した。結果は、放電時若干の流動を示す、弾性の固体であつた。

MgO 0.3gを上記の組成物に加えるとより良い架橋効果が得られた。改善された丈夫さを与えるゴム状固体が得られた。

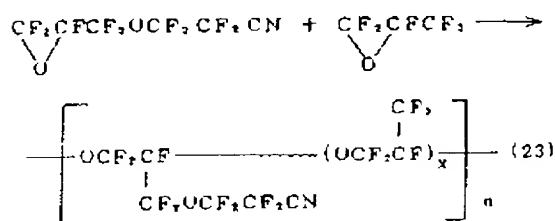
実施例18

パーフルオロ(フェニルグリシジル)エーテル
とヘキサフルオロプロピレンオキシドとの共重合

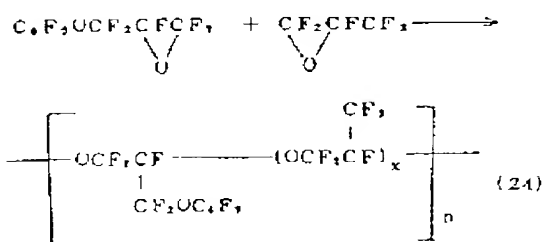
る。

実施例16

パーフルオロ-6, 7-エポキシ-4-オキサ
ヘプタンニトリルとヘキサフルオロプロピレン
オキシドとの共重合



HFPD共重合の一般手順(実施例12)に従い、実施例4のエポキシニトリル4.68gおよびHFPD 1.79gを47.6時間の期間に亘つて-33乃至-35°で共重合させた。IRによる分子量は4,810であつた。とりこまれたエポキシニトリルの量は元素分析によれば2.5%であつた。式中のXは約6.8である。



HFPD共重合の手順(実施例12)に従い、実施例5の如く製造されたパーフルオロ(フェニルグリシジル)エーテル7.36gおよびHFPD 1.38gを48時間に亘つて-32乃至-35°で共重合させた。IRによる分子量は2,500であつた。式中のxは、重合の間に加えられた5%フェノキシモノマーを基準として約4.9である。

実施例19

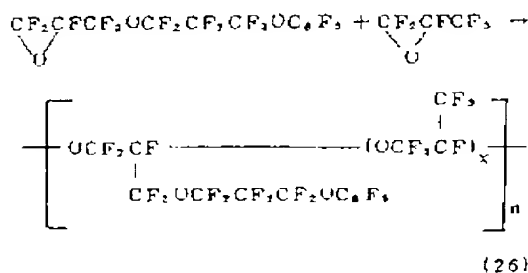
パーフルオロ(フェニルグリシジル)エーテル
およびヘキサフルオロプロピレンオキシドのコ
ポリマーの架橋

次のものを均一な混合物が得られるまで粉砕した：実施例18のコポリマー5.2g、ジシクロキシラン-18-クラウン-6 0.20g、ビスフエノールAの二カリウム塩0.16g、 M_2O 0.20gおよびSADカーボンブラック0.52g。粉砕された材料を真空オーブン中50°で脱気し、 N_2 のもと200°で3日間加熱した。後加熱を窒素のもとで1日間300°で行なつた。このことにより、室温で放冷しても非常に僅かの量の流動性がある固体が得られた。示差走査熱量分析では-58°の T_g が示された。

実施例20

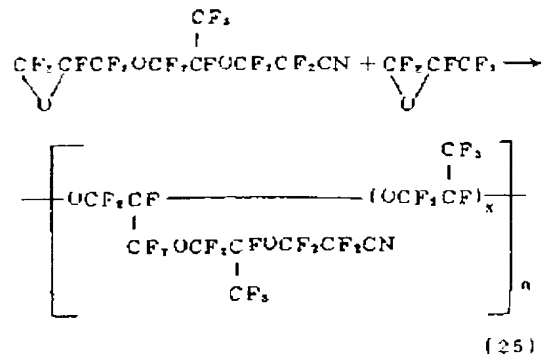
パーフルオロ(9,10-エポキシ-5-メチル-4,7-ジオキサデカニトリル)とヘキサフルオロプロピレンオキシドとの共重合

パーフルオロ(1,2-エポキシ-7-フエノキシ-4-オキサヘプタンとヘキサフルオロプロピレンオキシドとの共重合



HFPO 共重合の手順(実施例12)に従い、実施例10の如く製造したフエノキシモノマー5.84gおよびHFPO 19.259gを-33乃至-35°で51時間に亘つて共重合させた。IRによる分子量は15000であつた。式中のxは約99である。

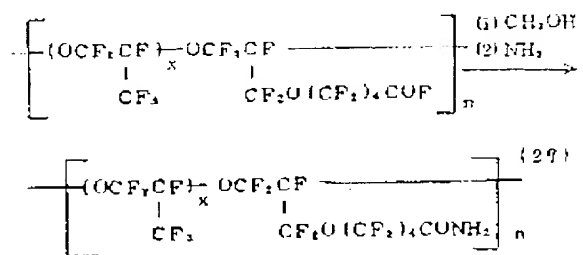
実施例22



HFPO 共重合の手順(実施例11)を追つて、実施例8の如く製造されたパーフルオロ(9,10-エポキシ-5-メチル-4,7-ジオキサデカニトリル)7gおよびHFPO 31.2gを76.4時間に亘つて-33乃至-35°で共重合させた。IRにより分子量28000およびニトリルモノマー含有率2.7重量%が示された。式中のxは約99である。

実施例21

酸フルオリドのアミドへの重合後転換



実施例15で製造したコポリマー10.0g、 $CFCI_2CF_2Cl$ (1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン) 20g、メタノール20gおよびフッ化ナトリウム5.0gの混合物を25°で2日間撹拌した。生成した混合物は、-COF基が-CO₂CH₃基で置換されたコポリマーを含有した。この混合物を、アンモニアを飽和までゆつくり泡立たせて導入しながら、25°で更に撹拌し、そしてこの混合物を、時々更にアンモニアを添加し

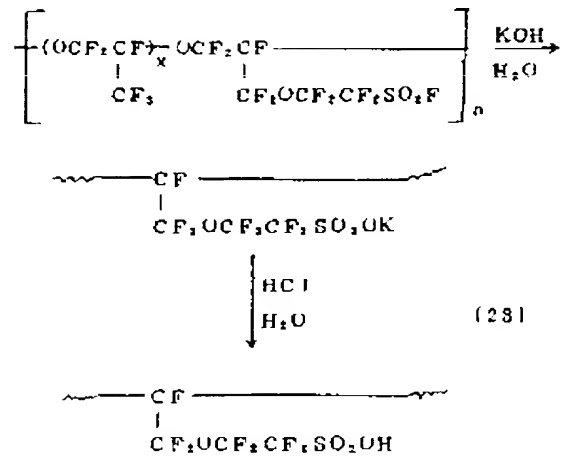
特開平2-196825 (21)

ながら、2日間撈拌した。揮発成分を次に真空中で除去し、残留物を $\text{CFCI}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 25 mlと撈拌し、そして混合物を蒸過した。蒸液を蒸発させることによりアミド化されたポリマー10.2 gが得られた。IR (純品): 2.84 (NH) および 5.74 μ (C=O)。

上記の相互転換は、 $-\text{COF}$ のかわりに $-\text{COCl}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ または $-\text{CO}_2\text{R}^+$ 基を含有する本発明の出発コポリマーを用いて、同じ位うまく行なわせることができる。 $-\text{CO}_2\text{R}^+$ 官能ポリマーを使用する時は、メタノーリシスの段階は不要で、アシルハライド官能基を含有するポリマーを用いる時にメタノーリシスの場合により使用する。

実施例23

スルホンフルオライドのスルホネートへの置換転換



実施例11で製造したコポリマー50.0 g (0.0255当量)を水160 ml中の85%KOH溶液40 g (0.6モル)の溶液と90°で2時間撈拌した。スルホン化されたポリマーのタフィー状のカリウム塩が終夜放置すると固化した。IRによる分析ではスルホンフルオライド基が完全

に反応したことが示された。固体を破砕し研別した。研過固形物を10N HCl 200 mlと25°で撈拌し、次に200 mlおよび400 mlの10N HCl と95°で撈拌し、この時間の間、このものを柔らかい半固体に転換させた。生成するスルホン化ポリマーは非常に親水性であり真空下での乾燥は重さ100 gであつた。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 吉
外1名

